

## 明 細 書

### 有機無機複合ナノファイバ、有機無機複合構造体及びこれらの製造方法 技術分野

- [0001] 本発明は、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーの結晶性ポリマーフィラメントと、前記結晶性ポリマーフィラメントを被覆するシリカとからなる有機無機複合ナノファイバ、該有機無機複合ナノファイバからなる構造体、およびその製造方法に関する。

### 背景技術

- [0002] ナノサイズの構造を持った材料は、バルク状態とは異なる特性が現れることが知られており、なかでも、ナノメートルの太さと、その太さの数十倍以上の長さとを有するナノファイバは、その高いアスペクト比によりファイバ形状特有のサイズ効果を発現するため、先端材料の一つとして注目されている。シリカナノファイバは、ナノファイバ特有の高いアスペクト比や大きな表面積を有すると共に、無機材料固有の半導体特性、導電性、表面物性、機械的強度などの諸物性を有することから、電子材料分野やバイオ・ライフサイエンス分野をはじめとする各種の先端材料分野において、その応用展開が有望視されている。また、一本のナノファイバ(一次元)を、そのナノファイバの特性を保持したまま、布状(二次元)やバルク状(三次元)に集合化して構造体とすることにより、飛躍的にシリカナノファイバの用途が拡大すると期待されている。
- [0003] 特に、シリカナノファイバを有機材料と組み合わせたものは、広範な応用可能性を有しており、微生物を固定化できる材料と複合化すれば反応性や処理効率の高いバイオフィルタとしての応用が可能であるし、センサ分子を固定化できる材料と複合化すればバイオセンサとしての応用も期待される。また、有害物質を吸着できる材料であれば、シリカナノファイバ自体が有する多孔性や分子選択制とあわせて、効率の良いフィルタとしての応用が見込まれる。
- [0004] このように特有の機能を有する有機材料を無機のナノファイバと複合化することにより、従来に無い新規な材料が得られると期待されているが、こうした試みは未だ研究段階にあるものが多い。有機材料と無機材料とが複合化されたナノファイバとしては、

例えば、らせん状繊維構造を有する糖鎖やコレステロール誘導体などの低分子有機化合物とシリカとが複合化された有機無機ナノファイバが開示されている(特許文献1、2参照)。しかし、これら低分子有機化合物は、単にシリカナノファイバを作成するための鋳型として使用されているものであり、ナノファイバに特異な機能を発現させるものではなかった。

[0005] また、ナノメートルのサイズの複合材料として、非晶質の金属酸化物球状微粒子中に、分子中に複数個のアミノ基を有する有機化合物を均質に取り込んでなる金属酸化物系複合体微粒子が開示されている(特許文献3参照)。しかし、該複合体微粒子はアスペクト比が、ほぼ1:1の粒子形状であるため、該複合体微粒子のみで集合化、集積化することができないことは明らかであり、ナノ構造材料特有の性質を保持した構造体を形成することは困難であった。

[0006] 一方、有機材料と無機材料とが複合化されたナノファイバの製造方法としては、上記した低分子有機材料を鋳型とし、該鋳型に沿ってシリカナノファイバを形成させる方法が開示されている。(特許文献1、2参照)。しかし、このような有機材料を使用した場合には工程が煩雑になるため、複合体の製造に長い時間が必要であった。このため、工業的な生産性を考えた場合、より短時間で容易に製造する方法が望まれていた。また、シリカナノファイバなどのナノ構造材料を、上記したようなフィルタ状などの構造体に制御する技術についても各種検討がなされているが、シリカのような無機材料を含むナノファイバの構造体を製造することは困難であった。

特許文献1:特開2000-203826号公報

特許文献2:特開2001-253705号公報

特許文献3:特開平2-263707号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明が解決しようとする課題は、構造中に各種物質の固定化や濃縮が可能であり、且つ高度に集合化が可能な有機無機複合ナノファイバ、該有機無機複合ナノファイバからなる有機無機複合構造体、およびこれらの簡便な製造方法を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

- [0008] シリカのナノファイバを作成するにあたっては、(i) ナノファイバ形状を誘導する鋳型、(ii) シリカを固定する足場、(iii) シリカソースを重合させる触媒が不可欠であると考えられる。
- [0009] 本発明においては、上記三つの要素を満たす有機材料として、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーを使用することを特徴とする。直鎖状ポリエチレンイミンは水中可溶であるが、室温では水分子の存在により水不溶性の結晶体を形成できる。このような直鎖状ポリエチレンイミンを骨格に有するポリマーは、ポリマー相互の直鎖状ポリエチレンイミン骨格部分が結晶を形成することにより、結晶の性質を有するナノメートルの太さの結晶性ポリマーフィラメントを形成できる。この結晶性ポリマーフィラメントがテンプレートの働きをする。また、該結晶性ポリマーフィラメント表面には不可避免的に結晶に関わりがないフリーなポリエチレンイミンの鎖が多数存在し、これらフリーな鎖は結晶性ポリマーフィラメント表面に垂れている状態である。これらの鎖は、その近傍で重合したシリカを固定する足場であり、同時にシリカソースを重合させる触媒の働きをする。
- [0010] 直鎖状ポリエチレンイミン骨格中のエチレンイミン単位は、金属イオンをはじめとする各種イオン性物質を吸着させることができ、さらに該直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーは、他のポリマーとのブロックやグラフト化が容易であることから、当該他のポリマー部分に由来する各種機能を付与することが可能である。本発明においては、このような直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーの結晶性ポリマーフィラメントを鋳型として使用し、化学的に安定なシリカで該結晶性ポリマーフィラメントを被覆することにより、従来の材料には無い優れた機能を有する有機無機ナノファイバを実現した。
- [0011] また、本願発明においては、上記結晶性ポリマーフィラメントが、水の存在下で形状を容易に制御できるヒドロゲルを与えることを見出し、該ヒドロゲルを任意の形状に成形した後、ゾルゲル反応を行うことで、上記有機無機ナノファイバからなる有機無機複合構造体を実現した。
- [0012] さらに、上記結晶性ポリマーフィラメントは、溶媒中に溶解させた後に水の存在下で

析出させることで容易に形成でき、また、該結晶性ポリマーフィラメントを鋳型とするシリカソースのゾルゲル反応も容易であることを見出し、有機無機複合ナノファイバの簡便な製造方法を実現した。

[0013] すなわち本発明は、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーの結晶性ポリマーフィラメントと、前記結晶性ポリマーフィラメントを被覆するシリカとからなる有機無機複合ナノファイバ、及び該有機無機複合ナノファイバからなる有機無機複合構造体を提供するものである。

[0014] さらに本発明は、(1)直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーを溶媒に溶解させた後に水の存在下で析出させ、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーの結晶性ポリマーフィラメントを得る工程、及び(2)前記結晶性ポリマーフィラメントとアルコキシシランとを接触させることにより、前記結晶性ポリマーフィラメントをシリカで被覆する工程、からなる有機無機ナノファイバの製造方法を提供するものである。

#### 発明の効果

[0015] 本発明の有機無機複合ナノファイバは、そのファイバの中心軸に、金属イオンを好適に濃縮可能な直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーを包含することから、金属除去フィルタとして有用に使用できる。また、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマー中のポリエチレンイミン骨格は容易にカチオン化できるため、各種イオン性物質の吸着や固定化が可能である。さらに直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーは、他のポリマーとのブロックやグラフト化が容易であることから、当該他のポリマー部分に由来する各種機能を付与することができる。このように本発明の有機無機複合ナノファイバは、シリカが有する大きな表面積や優れた分子選択性に加え、上記各種機能を容易に付与可能であることから、電子材料分野やバイオ分野、さらには環境対応製品分野などの各種分野において有用である。

[0016] また、本発明の有機無機複合構造体は、その前駆体である結晶性ポリマーフィラメントが分散した分散液、又は、結晶性ポリマーフィラメントからなるヒドロゲルを任意の形状にした後、シリカソースを加えてゾルゲル反応させることにより、その外形を容易に制御できる。この時、有機無機複合構造体中には、マイクロメートルの大きさの二次構造が存在し、さらに該二次構造中にはナノメートルの太さの有機無機複合

ナノファイバが存在する。従って、本発明によれば、複合体の構造をナノメートルの太さの有機無機複合ナノファイバから、マイクロメートル及びミリメートル以上の大きさの有機無機複合構造体まで構造制御できる。

[0017] 本発明の有機無機複合ナノファイバは、ナノメートルの太さの結晶性ポリマーフィラメントの表面上だけで進行するシリカソースのゾルゲル反応により、一定の厚さのシリカが該結晶性ポリマーフィラメントを被覆することで容易に製造できる。該製造方法によれば、従来の方法に比べて短時間の反応時間で有機無機複合ナノファイバを得ることができる。

[0018] 更に、本発明の有機無機複合ナノファイバ中の結晶性ポリマーフィラメントは焼結により簡単に除去できるので、管状の空間が含まれるシリカナノチューブの製造にも応用できる。

#### 図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の実施例1におけるレタス状の会合体形状を有する有機無機複合構造体の走査型顕微鏡写真である。

[図2]本発明の実施例1における有機無機複合構造体中のシリカで被覆された結晶性ポリマーフィラメントの透過電子顕微鏡写真である。

[図3]本発明の実施例2におけるレタス状の会合体形状を有する有機無機複合構造体の走査型顕微鏡写真である。

[図4]本発明の実施例2におけるレタス状の会合体形状を有する有機無機複合構造体の走査型顕微鏡写真である。

[図5]本発明の実施例3におけるアスター状の会合体形状を有する有機無機複合構造体の走査型顕微鏡写真である。

[図6]本発明の実施例4におけるファイバ状の会合体形状を有する有機無機複合構造体の走査型顕微鏡写真である。

[図7]本発明の実施例5におけるサボテン状の会合体形状を有する有機無機複合構造体の走査型顕微鏡写真である。

[図8]本発明の実施例6におけるアセトンを含む系からを有する有機無機複合構造体の走査型顕微鏡写真である。

[図9]本発明の実施例6におけるDMFを含む系からの有機無機複合構造体の走査型顕微鏡写真である。

[図10]本発明の実施例6におけるエタノールを含む系からの有機無機複合構造体の走査型顕微鏡写真である。

[図11]本発明の実施例7における化学結合により架橋した系からの有機無機複合構造体プレートの走査型顕微鏡写真である。

[図12]本発明の実施例7における化学結合により架橋した系からの有機無機複合構造体プレート表面の走査型顕微鏡写真である。

### 発明を実施するための最良の形態

[0020] 本発明の有機無機複合ナノファイバは、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーの結晶性ポリマーフィラメントと、該結晶性ポリマーフィラメントを被覆するシリカ(酸化ケイ素)とからなるものである。

[0021] [直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマー]

本発明でいう直鎖状ポリエチレンイミン骨格とは、二級アミンのエチレンイミン単位を主たる構造単位とする直鎖状のポリマー骨格をいう。該骨格中においては、エチレンイミン単位以外の構造単位が存在していてもよいが結晶性ポリマーフィラメントを形成させるためには、ポリマー鎖の一定鎖長が連続的なエチレンイミン単位からなることが好ましい。該直鎖状ポリエチレンイミン骨格の長さは、該骨格を有するポリマーが結晶性ポリマーフィラメントを形成できる範囲であれば特に制限されないが、好適に結晶性ポリマーフィラメントを形成するためには、該骨格部分のエチレンイミン単位の繰り返し単位数が10以上であることが好ましく、20〜10000の範囲であることが特に好ましい。

[0022] 本発明において使用するポリマーは、その構造中に上記直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するものであればよく、その形状が線状、星状または櫛状であっても、水の存在下で結晶性ポリマーフィラメントを与えることができるものであればよい。

[0023] また、これら線状、星状または櫛状のポリマーは、直鎖状ポリエチレンイミン骨格のみからなるものであっても、直鎖状ポリエチレンイミン骨格からなるブロック(以下、ポリエチレンイミンブロックと略記する。)と他のポリマーブロックとのブロックコポリマーから

なるものであってもよい。他のポリマーブロックとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピオニルエチレンイミン、ポリアクリルアミドなどの水溶性のポリマーブロック、あるいは、ポリスチレン、ポリオキサゾリン類のポリフェニルオキサゾリン、ポリオクチルオキサゾリン、ポリドデシルオキサゾリン、ポリアクリレート類のポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレートなどの疎水性のポリマーブロックを使用できる。これら他のポリマーブロックとのブロックコポリマーとすることで、結晶性ポリマーフィラメントの形状や特性を調整することができる。

[0024] 直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーが、他のポリマーブロック等を有する場合の該ポリマー中における直鎖状ポリエチレンイミン骨格の割合は結晶性ポリマーフィラメントを形成できる範囲であれば特に制限されないが、好適に結晶性ポリマーフィラメントを形成するためには、ポリマー中の直鎖状ポリエチレンイミン骨格の割合が25モル%以上であることが好ましく、40モル%以上であることがより好ましく、50モル%以上であることがさらに好ましい。

[0025] 上記直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーは、その前駆体となるポリオキサゾリン類からなる直鎖状の骨格を有するポリマー（以下、前駆体ポリマーと略記する。）を、酸性条件下またはアルカリ条件下で加水分解することで容易に得ることができる。従って、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーの線状、星状、または櫛状などの形状は、この前駆体ポリマーの形状を制御することで容易に設計することができる。また、重合度や末端構造も、前駆体ポリマーの重合度や末端機能団を制御することで容易に調整できる。さらに、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するブロックコポリマーを形成する場合には、前駆体ポリマーをブロックコポリマーとし、該前駆体中のポリオキサゾリン類からなる直鎖状の骨格を選択的に加水分解することで得ることができる。

[0026] 前駆体ポリマーは、オキサゾリン類のモノマーを使用して、カチオン型の重合法、あるいは、マクロモノマー法などの合成方法により合成が可能であり、合成方法や開始剤を適宜選択することにより、線状、星状、あるいは櫛状などの各種形状の前駆体ポリマーを合成できる。

[0027] ポリオキサゾリン類からなる直鎖状の骨格を形成するモノマーとしては、メチルオキ

サゾリン、エチルオキサゾリン、メチルビニルオキサゾリン、フェニルオキサゾリンなどのオキサゾリンモノマーを使用できる。

- [0028] 重合開始剤としては、分子中に塩化アルキル基、臭化アルキル基、ヨウ化アルキル基、トルエンスルホンニルオキシ基、あるいはトリフルオロメチルスルホンニルオキシ基などの官能基を有する化合物を使用できる。これら重合開始剤は、多くのアルコール類化合物の水酸基を他の官能基に変換させることで得られる。なかでも、官能基変換として、臭素化、ヨウ素化、トルエンスルホン酸化、およびトリフルオロメチルスルホン酸化されたものは重合開始効率が高いため好ましく、特に臭化アルキル、トルエンスルホン酸アルキルが好ましい。
- [0029] また、ポリ(エチレングリコール)の末端水酸基を臭素あるいはヨウ素に変換したもの、またはトルエンスルホンニル基に変換したものを重合開始剤として使用することもできる。その場合、ポリ(エチレングリコール)の重合度は5〜100の範囲であることが好ましく、10〜50の範囲であれば特に好ましい。
- [0030] また、カチオン開環リビング重合開始能を有する官能基を有し、かつ光による発光機能、エネルギー移動機能、電子移動機能を有するポルフィリン骨格、フタロシアニン骨格、またはピレン骨格のいずれかの骨格を有する色素類は、得られるポリマーに特殊な機能を付与することができる。
- [0031] 線状の前駆体ポリマーは、上記オキサゾリンモノマーを1価または2価の官能基を有する重合開始剤により重合することで得られる。このような重合開始剤としては、例えば、塩化メチルベンゼン、臭化メチルベンゼン、ヨウ化メチルベンゼン、トルエンスルホン酸メチルベンゼン、トリフルオロメチルスルホン酸メチルベンゼン、臭化メタン、ヨウ化メタン、トルエンスルホン酸メタンまたはトルエンスルホン酸無水物、トリフルオロメチルスルホン酸無水物、5-(4-ブロモメチルフェニル)-10, 15, 20-トリ(フェニル)ポルフィリン、またはブロモメチルピレンなどの1価のもの、ジブロモメチルベンゼン、ジヨウ化メチルベンゼン、ジブロモメチルビフェニレン、またはジブロモメチルアゾベンゼンなどの2価のものが挙げられる。また、ポリ(メチルオキサゾリン)、ポリ(エチルオキサゾリン)、または、ポリ(メチルビニルオキサゾリン)などの工業的に使用されている線状のポリオキサゾリンを、そのまま前駆体ポリマーとして使用することもできる。



- [0032] 星状の前駆体ポリマーは、上記したようなオキサゾリンモノマーを3価以上の官能基を有する重合開始剤により重合することで得られる。3価以上の重合開始剤としては、例えば、トリブロモメチルベンゼン、などの3価のもの、テトラブロモメチルベンゼン、テトラ(4-クロロメチルフェニル)ポルフィリン、テトラブロモエトキシフタロシアニンなどの4価のもの、ヘキサブロモメチルベンゼン、テトラ(3, 5-ジトシリルエチルオキシフェニル)ポルフィリンなどの5価以上のものが挙げられる。
- [0033] 櫛状の前駆体ポリマーを得るためには、多価の重合開始基を有する線状のポリマーを用いて、該重合開始基からオキサゾリンモノマーを重合させることができるが、例えば、通常のエポキシ樹脂やポリビニルアルコールなどの側鎖に水酸基を有するポリマーの水酸基を、臭素やヨウ素等でハロゲン化するか、あるいはトルエンスルホニル基に変換させた後、該変換部分を重合開始基として用いることでも得ることができる。
- [0034] また、櫛状の前駆体ポリマーを得る方法として、ポリアミン型重合停止剤を用いることもできる。例えば、一価の重合開始剤を用い、オキサゾリンを重合させ、そのポリオキサゾリンの末端をポリエチレンジイミン、ポリビニルアミン、ポリプロピルアミンなどのポリアミンのアミノ基に結合させることで、櫛状のポリオキサゾリンを得ることができる。
- [0035] 上記により得られる前駆体ポリマーのポリオキサゾリン類からなる直鎖状の骨格の加水分解は、酸性条件下またはアルカリ条件下のいずれの条件下でもよい。
- [0036] 酸性条件下での加水分解は、例えば、塩酸水溶液中でポリオキサゾリンを加熱下で攪拌することにより、ポリエチレンジイミンの塩酸塩を得ることができる。得られた塩酸塩を過剰のアンモニウム水で処理することで、塩基性のポリエチレンジイミンの結晶粉末を得ることができる。用いる塩酸水溶液は、濃塩酸でも、1mol/L程度の水溶液でもよいが、加水分解を効率的に行うには、5mol/Lの塩酸水溶液を用いることが望ましい。また、反応温度は80℃前後が望ましい。
- [0037] アルカリ条件下での加水分解は、例えば、水酸化ナトリウム水溶液を用いることで、ポリオキサゾリンをポリエチレンジイミンに変換させることができる。アルカリ条件下で反応させた後、反応液を透析膜にて洗浄することで、過剰な水酸化ナトリウムを除去し、ポリエチレンジイミンの結晶粉末を得ることができる。用いる水酸化ナトリウムの濃度は1〜10mol/Lの範囲であればよく、より効率的な反応を行うには3〜5mol/Lの範囲

であることが好ましい。また、反応温度は80℃前後が好ましい。

- [0038] 酸性条件下またはアルカリ条件下での加水分解における、酸またはアルカリの使用量は、ポリマー中のオキサゾリン単位に対し、1〜10当量でよく、反応効率の向上と後処理の簡便化のためには、3当量程度とすることが好ましい。
- [0039] 上記加水分解により、前駆体ポリマー中のポリオキサゾリン類からなる直鎖状の骨格が、直鎖状ポリエチレンイミン骨格となり、該ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーが得られる。
- [0040] また、直鎖状ポリエチレンイミンブロックと他のポリマーブロックとのブロックコポリマーを形成する場合には、前駆体ポリマーをポリオキサゾリン類からなる直鎖状のポリマーブロックと、他のポリマーブロックとからなるブロックコポリマーとし、該前駆体ポリマー中のポリオキサゾリン類からなる直鎖状のブロックを選択的に加水分解することで得ることができる。
- [0041] 他のポリマーブロックが、ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン)などの水溶性ポリマーブロックである場合には、ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン)が、ポリ(N-ホルミルエチレンイミン)やポリ(N-アセチルエチレンイミン)に比べて、有機溶剤への溶解性が高いことを利用してブロックコポリマーを形成することができる。即ち、2-オキサゾリンまたは2-メチル-2-オキサゾリンを、前記した重合開始化合物の存在下でカチオン開環リビング重合した後、得られたリビングポリマーに、さらに2-エチル-2-オキサゾリンを重合させることによって、ポリ(N-ホルミルエチレンイミン)ブロックまたはポリ(N-アセチルエチレンイミン)ブロックと、ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン)ブロックとからなる前駆体ポリマーを得る。該前駆体ポリマーを水に溶解させ、該水溶液にポリ(N-プロピオニルエチレンイミン)ブロックを溶解する水とは非相溶の有機溶剤を混合して攪拌することによりエマルジョンを形成する。該エマルジョンの水相に、酸またはアルカリを添加することによりポリ(N-ホルミルエチレンイミン)ブロックまたはポリ(N-アセチルエチレンイミン)ブロックを優先的に加水分解させることにより、直鎖状ポリエチレンイミンブロックと、ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン)ブロックとを有するブロックコポリマーを形成できる。
- [0042] ここで使用する重合開始化合物の価数が1および2の場合には、直鎖状のブロック

コポリマーとなり、それ以上の価数であれば星型のブロックコポリマーが得られる。また、前駆体ポリマーを多段のブロックコポリマーとすることで、得られるポリマーも多段のブロック構造とすることも可能である。

[0043] [結晶性ポリマーフィラメント]

本発明の結晶性ポリマーフィラメントは、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーの一次構造中の直鎖状ポリエチレンイミン骨格の複数が水分子の存在下で結晶化することにより、ポリマーが相互に会合して繊維状に成長したものであり、結晶の性質を構造中に有するものである。

[0044] 該結晶性ポリマーフィラメントは、1〜100nm程度、好ましくは2〜30nm、より好ましくは2〜10nmの範囲の太さを有し、長さが太さの10倍以上、好ましくは100倍以上の繊維形状(以下、該繊維形状を一次形状と言う場合がある。)のものである。

[0045] 従来広く使用されてきたポリエチレンイミンは、環状エチレンイミンの開環重合により得られる分岐状ポリマーであり、その一次構造には一級アミン、二級アミン、三級アミンが存在する。従って、分岐状ポリエチレンイミンは水溶性であるが、結晶性は持たないため、分岐状ポリエチレンイミンを用いてヒドロゲルを作るためには、架橋剤による共有結合により網目構造を与えなくてはならない。しかしながら本発明に使用するポリマーが骨格として有する直鎖状ポリエチレンイミンは、二級アミンだけで構成されており、該二級アミン型の直鎖状ポリエチレンイミンは水溶性でありながら、結晶化が可能である。

[0046] このような、直鎖状ポリエチレンイミンの結晶は、そのポリマーのエチレンイミン単位に含まれる結晶水数により、ポリマー結晶構造が大きく異なることが知られている(Y. Chatani et al.、Macromolecules、1981年、第14巻、p. 315-321)。無水のポリエチレンイミンは二重螺旋構造を特徴とする結晶構造を優先するが、モノマー単位に2分子の水が含まれると、ポリマーはzigzag構造を特徴とする結晶体に成長することが知られている。実際、水中から得られる直鎖状ポリエチレンイミンの結晶は一つのモノマー単位に2分子水を含む結晶であり、その結晶は室温状態では水中不溶である。

[0047] 本発明における直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーの結晶性ポリマー

フィラメントは、上記の場合と同様に直鎖状ポリエチレンイミン骨格の結晶発現により形成されるものであり、ポリマー形状が線状、星状、または櫛状などの形状であっても、一次構造に直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーであれば、結晶性ポリマーフィラメントが得られる。

[0048] 結晶性ポリマーフィラメントの存在はX線散乱により確認でき、広角X線回折計(WAXS)における $2\theta$  角度値で $20^\circ$  ,  $27^\circ$  ,  $28^\circ$  近傍の結晶性ヒドロゲル中の直鎖状ポリエチレンイミン骨格に由来するピーク値により確認される。

[0049] また、結晶性ポリマーフィラメントの示差走査熱量計(DSC)における融点は、ポリエチレンイミン骨格のポリマーの一次構造にも依存するが、概ねその融点が $45\sim 90^\circ\text{C}$ で現れる。

[0050] 結晶性ポリマーフィラメントは、水の存在下で結晶性ポリマーフィラメント同士の物理的な結合により三次元網目構造を有するヒドロゲルを形成することもでき、さらに結晶性ポリマーフィラメント同士を架橋剤で架橋することにより化学的な架橋結合を有する架橋ヒドロゲルを形成することもできる。

[0051] 結晶性ポリマーフィラメントのヒドロゲル中では、結晶性ポリマーフィラメント同士が、水の存在下で相互に会合して、マイクロメートルの大きさの三次元形状(以下、該微細な三次元形状を二次形状と言う場合がある。)を形成している。これら二次形状を有する会合体間において、会合体中の結晶性ポリマーフィラメントがさらに物理的に会合して架橋構造を形成し、全体として結晶性ポリマーフィラメントからなる三次元網目構造を形成する。これらは水の存在下で生じるため、該三次元網目構造中に水を包含したヒドロゲルが形成される。架橋剤を使用した場合には、結晶性ポリマーフィラメント間が化学的に架橋し、該三次元網目構造が化学的な架橋により固定化された架橋ヒドロゲルとなる。

[0052] ここでいう三次元網目構造とは、通常の高分子ヒドロゲルと異なり、ナノスケールの結晶性ポリマーフィラメント同士が、その表面に存在するフリーなエチレンイミン鎖の水素結合により、物理的な架橋により形成された網目構造である。従って、その結晶の融点以上の温度では、結晶が水中溶解されてしまい、三次元網目構造も解体される。ところが、それが室温に戻ると結晶性ポリマーフィラメントが成長し、その結晶間で

は水素結合による物理的な架橋が形成するため、再び、三次元網目構造が現れる。

- [0053] ヒドロゲル中で、結晶性ポリマーフィラメントが形成する二次形状は、ポリマー構造の幾何学的な形状や、分子量、一次構造中に導入できる非エチレンイミン部分、さらには結晶性ポリマーフィラメントの形成条件などを調整することにより、例えばファイバ状、ブラシ状、星状などの各種形状に制御可能である。また、ヒドロゲルは、概ねの外形（以下、該ヒドロゲルの外形形状を三次形状と言う場合がある。）を保持できるが、外力により任意に変形させることができるため、その形状を容易に制御できるものである。
- [0054] 上記結晶性ポリマーフィラメントは、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーが室温の水に不溶である性質を利用し、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーを溶媒に溶解させた後、水の存在下で析出させることで得られる。
- [0055] 具体的な方法としては、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーを水又は水と親水性有機溶剤の混合溶媒（以下、これらを水性媒体という。）に溶解し、該溶液を加熱した後冷却する方法や、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーを親水性有機溶剤に溶解し、該溶液に水を加える方法などが例として挙げられる。
- [0056] 直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーを溶解する溶媒は、水性媒体又は親水性有機溶剤を好ましく使用できる。該親水性有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、アセトン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホンオキシド、ジオキシラン、ピロリドンなどの親水性有機溶剤が挙げられる。
- [0057] 直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーの溶液から結晶性ポリマーフィラメントを析出させるには、水の存在が不可欠であるため、析出は水性媒体中で生じる。
- [0058] また、上記方法において、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーの量を調整することで、結晶性ポリマーフィラメントからなるヒドロゲルを得ることができる。例えば、該ヒドロゲルは、まず直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーを一定量水中に分散し、該分散液を加熱することにより、ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーの透明な水溶液を得る。次いで、加熱状態のポリマーの水溶液を室温に冷やすことにより得られる。該ヒドロゲルは、剪断力等の外力により変形を生じるが、概ねの形状を保持できるアイスクリームのような状態を有し、多様な形状に変形させることが可

能である。

- [0059] 上記方法において、加熱温度は100℃以下が好ましく、90～95℃の範囲であることがより好ましい。また、ポリマー分散液中のポリマー含有量は、ヒドロゲルが得られる範囲であれば特に限定されないが、0.01～20質量%の範囲であることが好ましく、形状の安定したヒドロゲルを得るためには0.1～10質量%の範囲がさらに好ましい。このように、本発明においては、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーを使用すると、ごく少量のポリマー濃度でもヒドロゲルを形成することができる。
- [0060] 上記ポリマー水溶液の温度を室温まで低下させる過程により、得られるヒドロゲル中の結晶性ポリマーフィラメントの二次形状を調整することができる。温度を低下させる方法を例示すると、ポリマー水溶液を80℃に1時間保持した後、1時間かけて60℃にし、該温度でさらに1時間保持する。その後1時間かけて40℃まで低下させた後、自然に室温まで下げる方法、上記ポリマー水溶液を一気に氷点の氷り水、または氷点下のメタノール/ドライアイス、あるいはアセトン/ドライアイスの冷媒液にて冷却させた後、その状態のものを室温のワータバスにて保持する方法、あるいは、上記のポリマー水溶液を室温のワータバスまたは室温空気環境にて、室温まで温度を低下させる方法などが挙げられる。
- [0061] 上記ポリマー水溶液の温度を低下させる過程は、得られるヒドロゲル中において結晶性ポリマーフィラメント同士の会合に強く影響を与えるため、上記異なる方法により得られるヒドロゲル中の結晶性ポリマーフィラメントが形成する二次形状は同一ではない。
- [0062] 上記のポリマー水溶液の温度を、濃度を一定として多段階的に低下させた場合、ヒドロゲル中における結晶性ポリマーフィラメントが形成する二次形状を、ファイバ状の形状とすることができる。これを急冷した後、室温に戻した場合には、花卉状の形態とすることができる。また、これをドライアイス状のアセトンで再度急冷して、室温に戻した場合、波状の形態とすることができる。このように、本発明のヒドロゲル中における結晶性ポリマーフィラメントが形成する二次形状の形態を、各種形状に設定することができる。
- [0063] 上記により得られるヒドロゲルは、不透明なゲルであり、ゲル中にはポリエチレンイミ

ン骨格を有するポリマーからなる結晶性ポリマーフィラメントが形成され、その結晶性ポリマーフィラメント同士は水素結合により物理的に架橋化され、三次元の物理的な網目構造を形成している。一旦形成したヒドロゲル中の結晶性ポリマーフィラメントは室温中では不溶状態を保つが、加熱すると結晶性ポリマーフィラメントが解離し、ヒドロゲルはゾル状態に変化してしまう。従って、本発明の物理的なヒドロゲルは、熱処理を行うことでゾルからゲル、またゲルからゾルへと可逆的な変化が可能である。

- [0064] 本発明でいうヒドロゲルは三次元網目構造中に少なくとも水を含有するが、該ヒドロゲルの調製時に、親水性有機溶剤を加えることで、有機溶剤を含有したヒドロゲルが得られる。該親水性有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、アセトン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホンオキシド、ジオキシラン、ピロリドンなどの親水性有機溶剤が挙げられる。
- [0065] 有機溶剤の含有量は、水の体積に対し、0.1〜5倍の範囲であることが好ましく、1〜3倍の範囲であればより好ましい。
- [0066] 上記親水性有機溶剤を含有させることにより結晶性ポリマーフィラメントの形態を変えることができ、単純な水系と異なる形態の結晶を与えることができる。例えば、水中では繊維状の広がりを持つ分岐状の二次形状であっても、その調製に一定量のエタノールが含まれた場合、繊維が収縮したような鞠状の二次形状を得ることができる。
- [0067] 本発明でいうヒドロゲル調製時に、他の水溶性ポリマーを加えることで、水溶性ポリマーを含有するヒドロゲルが得られる。該水溶性ポリマーとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリメチルオキサゾリン、ポリエチルオキサゾリンなどを取りあげることができる。
- [0068] 水溶性ポリマーの含有量は、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーの質量に対し、0.1〜5倍の範囲であることが好ましく、0.5〜2倍の範囲であればより好ましい。
- [0069] 上記水溶性ポリマーを含有させることによっても結晶性ポリマーフィラメントの形態を変えることができ、単純な水系と異なる形態の二次形状を与えることができる。また、ヒドロゲルの粘性を増大させ、ヒドロゲルの安定性を向上させることに有効である。

[0070] また、上記方法で得られたヒドロゲルを、ポリエチレンイミンのアミノ基と反応する2官能基以上を含む化合物で処理することで、ヒドロゲル中の結晶性ポリマーフィラメント表面同士を化学結合でリンクさせた架橋ヒドロゲルを得ることができる。

[0071] 前記アミノ基と室温状態で反応できる2官能基以上を含む化合物としては、アルデヒド類架橋剤、エポキシ類架橋剤、酸クロリド類、酸無水物、エステル類架橋剤を用いることができる。アルデヒド類架橋剤としては、例えば、マロニルアルデヒド、スクシニルアルデヒド、グルタリルアルデヒド、アジホイルアルデヒド、フタロイルアルデヒド、イソフタロイルアルデヒド、テレフタロイルアルデヒドなどがあげられる。また、エポキシ類架橋剤としては、例えば、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、グリシジルクロライド、グリシジルブロマイドなどがあげられる。酸クロリド類としては、例えば、マロニル酸クロリド、スクシニル酸クロリド、グルタリル酸クロリド、アジホイル酸クロリド、フタロイル酸クロリド、イソフタロイル酸クロリド、テレフタロイル酸クロリドなどがあげられる。また、酸無水物としては、例えば、フタル酸無水物、スクシニル酸無水物、グルタリル酸無水物などがあげられる。また、エステル類架橋剤としては、マロニル酸メチルエステル、スクシニル酸メチルエステル、グルタリル酸メチルエステル、フタロイル酸メチルエステル、ポリエチレングリコールカルボン酸メチルエステルなどがあげられる。

[0072] 架橋反応は、得られたヒドロゲルを架橋剤の溶液に浸す方法でも、架橋剤溶液をヒドロゲル中に加える方法でも可能である。この際、架橋剤は系内での浸透圧変化と共に、ヒドロゲル内部へ浸透し、そこで結晶性ポリマーフィラメント同士を水素結合で繋いでエチレンイミンの窒素原子との化学反応を引き起こす。

[0073] 架橋反応は、結晶性ポリマーフィラメント表面のフリーなエチレンイミンとの反応により進行するが、その反応を結晶性ポリマーフィラメント内部では起こらないようにするためには、ヒドロゲルを形成する結晶性ポリマーフィラメントの融点以下の温度で反応を行うことが望ましく、さらには架橋反応を室温で行うことが最も望ましい。

[0074] 架橋反応を室温で進行させる場合には、ヒドロゲルを架橋剤溶液と混合した状態で放置しておくことで、架橋ヒドロゲルを得ることができる。架橋反応させる時間は、数分から数日でよく、概ね一晩放置することで好適に架橋が進行する。



- [0075] 架橋剤量はヒドロゲル形成に用いるポリエチレンイミン骨格を有するポリマー中のエチレンイミンユニットのモル数に対し、0.05〜20%であればよく、それが1〜10%であればもっと好適である。
- [0076] 上記ヒドロゲルは、ゲル化剤が結晶性ポリマーフィラメントであるため多様なモルフォロジーのゲル構造を発現できる。また少量の結晶性ポリマーフィラメントであっても水中で好適に三次元網目構造を形成するため高い水保持性を有する。さらに、使用する直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーは構造設計や合成が容易であり、かつヒドロゲルの調整が簡便である。また、該ヒドロゲル中の結晶性ポリマーフィラメント間を架橋剤により架橋することにより、ヒドロゲルの形状を固定化できる。
- [0077] [有機無機複合ナノファイバ、有機無機複合構造体]
- 本発明の有機無機複合ナノファイバは、上記した結晶性ポリマーフィラメントと、結晶性ポリマーフィラメントを被覆するシリカとからなるものである。該有機無機複合ナノファイバは、結晶性ポリマーフィラメント表面でシリカソースをゾルゲル反応させて得ることができる。
- [0078] 本発明の有機無機複合ナノファイバは、その太さが10〜1000nm、好ましくは15〜100nmのものであり、長さが太さの10倍以上、好ましくは100倍以上の長さを有するものである。このような形状を有する本発明の有機無機複合ナノファイバは、そのアスペクト比が非常に高いため、他の材料に添加すると添加された材料の強度を、粒子を添加した場合に比べて飛躍的に向上させることができる。また、ナノファイバ同士の集合化や階層化により不織布状等の形状にすることも可能である。
- [0079] 有機無機複合ナノファイバ中のシリカの含有量は、反応条件などにより一定の幅で変化するが、有機無機複合ナノファイバ全体の30〜90質量%の範囲とすることができる。シリカの含有量はゾルゲル反応の際に用いたポリマーの量の増加に伴って増加する。また、ゾルゲル反応時間を長くすることにより増大する。
- [0080] 本発明の有機無機複合ナノファイバには、直鎖ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーの結晶性ポリマーフィラメントを芯として有し、該結晶性ポリマーフィラメントがシリカで被覆された複合体である。従って、本発明の有機無機複合ナノファイバは、該結晶性ポリマーフィラメント中に存在するエチレンイミン単位により、金属イオンを高度に

濃縮して吸着することができる。また、該エチレンイミン単位は容易にカチオン化できるため、本発明の有機無機複合ナノファイバは、アニオン性の生体材料などの各種イオン性物質の吸着や固定化も可能である。さらに該直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーは他のポリマーとのブロックやグラフト化が容易であり、ポリマー側鎖や末端構造などの構造制御も容易であることから、各種の機能性ポリマーとのブロック化や末端構造の制御により有機無機複合ナノファイバに各種機能を付与することが可能である。

[0081] 機能の付与としては、例えば蛍光性物質の固定化などが挙げられる。例えば、ポルフィリンを中心にした星状ポリエチレンイミンを用いることで、ポルフィリンの残基を有機無機複合ナノファイバ中に取り込むことができる。また、直鎖状ポリエチレンイミン骨格の側鎖に少量のピレン類、例えば、ピレンアルデヒド（好ましくは、イミンに対し10モル%以下）を反応させたポリマーを用いることで、ピレン残基を有機無機複合ナノファイバに取り込むことができる。さらに、直鎖状ポリエチレンイミン骨格の塩基に酸性基、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基を有するポルフィリン類、フタロシアニン類、ピレン類など蛍光性染料を（好ましくは、イミンのモル数に対し0.1モル%以下）少量混合させたものを使用することで有機無機複合ナノファイバ中に、これらの蛍光性物質を取り込むことができる。

[0082] また、本発明の有機無機複合ナノファイバは、相互に会合させることにより多様な形状を有する有機無機複合構造体を形成できることが大きな特徴である。該有機無機複合構造体は、結晶性ポリマーフィラメントが架橋剤で架橋された状態や結晶性ポリマーフィラメントがヒドロゲルを形成した状態、あるいは該ヒドロゲルを架橋剤で架橋させた状態でシリカソースを接触させることで、有機無機複合ナノファイバからなる有機無機複合構造体を得ることができる。従って、該有機無機複合体は、上記した結晶性ポリマーフィラメントのヒドロゲルや架橋ヒドロゲルなどが形成する形状に由来した形状を有する。

[0083] 本発明の有機無機複合構造体は、結晶性ポリマーフィラメントが形成したヒドロゲル又は架橋ヒドロゲルの三次形状を任意に成型した後、該ヒドロゲル中の結晶性ポリマーフィラメントをシリカで被覆することにより、任意の外形形状に成型された構造体で

ある。また、該有機無機複合構造体中では、上記ヒドロゲル中に形成された会合体の二次形状も複写されるため、結晶性ポリマーフィラメントが形成した二次形状に由来した、有機無機複合ナノファイバの会合体が形成する形状(以下、会合体形状という。)が存在する。

[0084] このように、本発明の有機無機複合構造体の外形は、上記結晶性ポリマーフィラメントから形成される三次形状を固定できるため任意に成形することが可能である。また、有機無機複合構造体が、その内部に有する会合体形状は、使用するポリマーのポリマー構造の幾何学的な形状や、分子量、一次構造中に導入できる非エチレンイミン部分、さらにはシリカソースの使用量などにより、ファイバ状、ブラシ状、星状、レタス状、スポンジ状、アスター状、サボテン状、タンポポ状などの様々な形状を有することができる。これら会合体形状の大きさは $3\mu\text{m}$ 〜 $1\text{mm}$ 程度の大きさとする事ができる。この大きさの形状は、基本ユニットである有機無機複合ナノファイバの会合と空間配置から形成された三次元形状である。この基本ユニットとなる有機無機複合ナノファイバには結晶性ポリマーフィラメントの芯が含まれる。即ち、本発明の有機無機複合構造体は、結晶性ポリマーフィラメント同士が、水中で水素結合による物理的な結合で繋がれて空間に配置されて各種形状の三次元形状のテンプレートとなり、このテンプレートに沿ってシリカが固定化されることにより、有機無機複合ナノファイバが相互に会合して空間に配置された形態を形成したものであると考えられる。

[0085] 本発明の有機無機複合構造体は、結晶性ポリマーフィラメントが会合した会合体同士が、さらに会合して物理的に架橋したヒドロゲルをシリカで固定したものであるが、使用するポリマー構造やポリマー濃度、あるいはシリカソースの量等を調整することにより、シリカで固定する際に該会合体同士の物理的な架橋を切断して、結晶性ポリマーフィラメントの会合体又は該会合体の複数の集合体をシリカで固定化することにより、有機無機複合ナノファイバの会合体を取り出すことも可能である。

[0086] 本発明の有機無機複合ナノファイバは、

(1)直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーを溶媒に溶解させた後、水の存在下で析出させ、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーの結晶性ポリマーフィラメントを得る工程、及び(2)水の存在下で、前記結晶性ポリマーフィラメントとア

ルコキシシランとを接触させることにより、前記結晶性ポリマーフィラメントをシリカで被覆する工程、

からなる製造方法により製造できる。

[0087] 上記(1)の工程は、上述したとおりであり、結晶性ポリマーフィラメントはヒドロゲルの状態や架橋ヒドロゲル状態であってもよい。

[0088] 本発明の有機無機複合ナノファイバは、上記(2)の工程により水の存在下で、結晶性ポリマーフィラメントと、シリカソースとを接触させることにより得られる。また、結晶性ポリマーフィラメントが架橋剤で架橋された状態や結晶性ポリマーフィラメントがヒドロゲルを形成した状態、あるいは該ヒドロゲルを架橋剤で架橋させた状態でシリカソースを接触させることで、有機無機複合ナノファイバからなる有機無機複合構造体を得ることができる。

[0089] 結晶性ポリマーフィラメントとシリカソースとを接触させる方法としては、結晶性ポリマーフィラメントの水中分散液または結晶性ポリマーフィラメントのヒドロゲル又は架橋ヒドロゲル中に、通常のゾルゲル反応において使用できる溶媒にシリカソースを溶解した溶液を加えて、室温下でゾルゲル反応させる方法が挙げられる。該方法により有機無機複合ナノファイバ、有機無機複合構造体を容易に得ることができる。

[0090] シリカソースとして用いる化合物としては、テトラアルコキシシラン類、アルキルトリアルコキシシラン類などが挙げられる。

[0091] テトラアルコキシシラン類としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシランなどを挙げられる。

[0092] アルキルトリアルコキシシラン類としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、iso-プロピルトリメトキシシラン、iso-プロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-グリシトキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシトキシプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メ

ルカプトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフロロプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、p-クロロメチルフェニルトリメトキシシラン、p-クロロメチルフェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシランなどを挙げられる。

[0093] 有機無機複合ナノファイバを与える上記ゾルゲル反応は、水、あるいは水と親水性有機溶剤の混合溶液などの水性媒体中、結晶性ポリマーフィラメントの存在下で進行するが、その反応は水性液体相では起こらず、結晶性ポリマーフィラメントの表面で進行する。従って、複合化反応条件では結晶性ポリマーフィラメントが溶解することがなければ、反応条件は任意である。

[0094] 結晶性ポリマーフィラメントを不溶とするためには、ゾルゲル反応の際、親水性有機溶剤を含む水性液体中、水の存在が20%以上とすることが好ましく、それが40%以上であればさらに好ましい。

[0095] ゾルゲル反応においては、ポリエチレンイミンのモノマー単位であるエチレンイミンに対し、シリカソースであるアルコキシシランの量を過剰とすれば好適に有機無機ナノファイバを形成できる。過剰の度合いとしては、エチレンイミンに対し2〜1000倍等量の範囲であることが好ましい。

[0096] また、結晶性ポリマーフィラメントを形成する際の水性媒体中のポリマー濃度はそのポリマー中に含まれるポリエチレンイミンの量を基準に、0.1〜30%にすることが好ましい。また、水性媒体中のポリエチレンイミン量は、結晶性ポリマーフィラメントの結晶形態が保持された状態で濃縮することにより30%を越える濃度にすることも可能である。この際の濃縮方法としては、上記結晶性ポリマーフィラメントの水中分散液や結晶性ポリマーフィラメントのヒドロゲルを常温で常圧濾過又は減圧濾過する方法等が使用できる。

[0097] ゾルゲル反応の時間は1分から数日まで様々であるが、アルコキシシランの反応活性が高いメトキシシラン類の場合は、反応時間は1分〜24時間でよく、反応効率を上げることから、反応時間を30分〜5時間に設定すればさらに好適である。また、反応

活性が低い、エトキシシラン類、ブトキシシラン類の場合は、ゾルゲル反応時間が24時間以上が好ましく、その時間を一週間程度とすることも望ましい。

[0098] 有機無機複合体を作成する際に、ポリマー構造の幾何学的な形状や、分子量、一次構造中に導入できる非エチレンイミン部分、さらには有機無機複合構造体の形成条件等を調整することにより、有機無機複合構造体中の会合体形状を調整できる。該会合体形状は、使用するポリマーの分子構造、重合度、組成、及び有機無機複合構造体調製時の温度低下の方法によく依存する。

[0099] 例えば、直鎖ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーとして、重合度が300以上の線状ポリエチレンイミンを使用し、80℃以上のところから自然に常温まで低下させてヒドロゲルを得た後、該ヒドロゲルを用いてゾルゲル反応することにより、レタス状の二次的形狀を有する有機無機複合構造体を得ることができる。レタス状の会合体形状において葉を形成する部分の厚みはポリマーを結晶化させる際のポリマー溶液中のポリマー濃度が低下するにつれて厚くなるが、濃度が2%以上では、葉の部分の厚みは100nm前後であり、濃度が1%以下では葉の部分の厚みは500nm前後となる。

[0100] また、星型ポリエチレンイミンを使用する場合には、その核となる中心残基の構造を変えることでも、得られる二次的形狀を制御することができる。例えば、中心残基がポルフィリンのような大きなパイ平面を持つものである場合、得られる有機無機複合構造体中の二次的形狀はアスター状であり、一つのアスター形状の結晶大きさは2〜6  $\mu\text{m}$ 程度である。濃度が1%以上ではアスターのアーム数は少なく、各々のアームは結束する傾向があり、それ以下の濃度では、アーム数が多く、各々のアームは別れる傾向がある。また、中心残基がベンゼン環のような小さい構造の場合、得られる有機無機複合構造体中の会合体形状は多くの糸が結束されたファイバ状であり、そのファイバが相互に絡み合い、全体としてスポンジ状の有機無機複合構造体を形成する。一つのファイバ形状の太さは150nm前後である。

[0101] さらに、結晶性ポリマーフィラメント間が化学結合で架橋された架橋ヒドロゲルを用いることにより、各種形状の有機無機複合構造体を得ることもできる。その形状や大きさは、架橋ヒドロゲル調製時に用いた容器の大きさ及び形状と同一なものにすること

ができ、例えば、円盤状、円柱状、プレート状、球状などの任意の形状に調製できる。さらに、架橋ヒドロゲルを切断したり、削ったりすることにより、目的の形に成形することもできる。このように成形した架橋ヒドロゲルをシリカソースの溶液に浸せきさせることにより、任意の形状の有機無機複合構造体が簡単に得られる。シリカソースの溶液に浸せきする時間としては、使用するシリカソースの種類により1時間〜1週間と様々であるため適宜調製する必要があるが、メトキシシラン類の溶液中では1〜48時間程度であればよく、エトキシシラン類の溶液中では、1〜7日間程度が好適である。

[0102] このように、本発明の有機無機複合ナノファイバは、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーを溶解し、水の存在下で析出させて結晶性ポリマーフィラメントを得た後、水の存在下で該結晶性ポリマーフィラメントとアルコキシシランを接触させることにより容易に製造することができる。該製造方法においては、結晶性ポリマーフィラメントを得る工程、シリカのゾルゲル反応工程を短時間で行うことが可能である。また、結晶性ポリマーフィラメントの分散液や結晶性ポリマーフィラメントのヒドロゲルを容易に調製でき、該分散液又はヒドロゲルとアルコキシシランとを接触させることで本発明の有機無機複合構造体を容易に製造できる。

[0103] 以上記載したように、本発明の有機無機複合ナノファイバは、シリカナノファイバの有する大きな表面積や、被覆するシリカに由来する優れた分子選択性や化学的な安定性に加え、内部に有する直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーにより各種物質の固定化や濃縮が可能である。このように本願発明の有機無機複合ナノファイバは、ナノサイズファイバ形状中に金属や生体材料の固定化、濃縮が可能であることから、電子材料分野、バイオ分野、環境対応製品分野などの各種分野において有用な材料である。

[0104] 本発明の有機無機複合構造体は、水の存在下で結晶性ポリマーフィラメントが形成した二次形状がさらに会合することにより架橋構造を形成して得られる、物理的な結合で繋がれたテンプレートに沿ってシリカが固定化されることにより、ナノサイズの太さの有機無機複合ナノファイバが相互に会合したものである。従って、該有機無機複合構造体は上記した有機無機複合ナノファイバの特性を保持した状態で、有機無機複合ナノファイバが高度に集合化された三次元網目構造を形成したものであり、その

外形はミリメートル以上の大きさを任意に成形可能なものである。該有機無機複合構造体は、内部に三次元網目構造を有することから、バイオフィルタ、エアフィルタなどの高機能フィルタ、ファイバ構造内部に金属を固定することにより高比表面積の触媒などに有用に使用できる。また、該有機無機複合構造体はその外形構造の制御が容易であり、さらにその構造体中には各種の微細な二次形状を実現できることから、上記用途にとどまらず、各種分野の先端機能材料として有望な材料である。

- [0105] 従って、本発明の有機無機複合ナノファイバ及び有機無機複合構造体は従来のシリカ材料作成時における形状制御の困難さを完全にクリアーした斬新な複合体であり、製造も容易であることから、その応用には業種、領域を問わず、大きな期待が寄せられる。また、本発明の有機無機複合ナノファイバ及び有機無機複合構造体は、内部に直鎖ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーからなる結晶性ポリマーフィラメントが含まれるので、シリカ材料の全般応用領域にはもちろんのこと、ポリエチレンイミンが応用される領域においても有用な材料である。

### 実施例

- [0106] 以下、実施例および参考例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。特に断らない限り、「%」は「質量%」を表す。

- [0107] [X線回折法による分析]

単離乾燥した試料を測定試料用ホルダーにのせ、それを株式会社リガク製広角X線回折装置「Rint-Ultma」にセットし、Cu/K $\alpha$ 線、40kV/30mA、スキャンスピード1.0°/分、走査範囲10〜40°の条件で測定を行った。

- [0108] [示差熱走査熱量法による分析]

単離乾燥した試料を測定パッチにより秤量し、それをPerkin Elmer製熱分析装置「DSC-7」にセットし、昇温速度を10℃/分として、20℃から90℃の温度範囲にて測定を行った。

- [0109] [走査電子顕微鏡による形状分析]

単離乾燥した試料をガラススライドに乗せ、それをキーエンス製表面観察装置VE-7800にて観察した。

- [0110] [透過電子顕微鏡による観察]



単離乾燥した試料を炭素蒸着された銅グリッドに乗せ、それを(株)トプコン、ノーランインスツルメント社製EM-002B、VOYAGER M3055高分解能電子顕微鏡にて観察した。

[0111] (合成例1)

<線状のポリエチレンイミン(L-PEI)の合成>

市販のポリエチルオキサゾリン(数平均分子量500000, 平均重合度5000, Aldrich社製)5gを、5Mの塩酸水溶液20mLに溶解させた。その溶液をオイルバスにて90℃に加熱し、その温度で10時間攪拌した。反応液にアセトン50mLを加え、ポリマーを完全に沈殿させ、それを濾過し、メタノールで3回洗浄し、白色のポリエチレンイミンの粉末を得た。得られた粉末を<sup>1</sup>H-NMR(重水)にて同定したところ、ポリエチルオキサゾリンの側鎖エチル基に由来したピーク1. 2ppm(CH<sub>3</sub>)と2. 3ppm(CH<sub>2</sub>)が完全に消失していることが確認された。即ち、ポリエチルオキサゾリンが完全に加水分解され、ポリエチレンイミンに変換されたことが示された。

[0112] その粉末を5mLの蒸留水に溶解し、攪拌しながら、その溶液に15%のアンモニア水50mLを滴下した。その混合液を一晩放置した後、沈殿した粉末を濾過し、その粉末を冷水で3回洗浄した。洗浄後の粉末をデシケーター中で室温乾燥し、線状のポリエチレンイミン(L-PEI)を得た。収量は4. 2g(結晶水含有)であった。ポリオキサゾリンの加水分解により得られるポリエチレンイミンは、側鎖だけが反応し、主鎖には変化がない。従って、L-PEIの重合度は加水分解前の5000と同様である。

[0113] (合成例2)

<線状のポリエチレンイミン(L-PEI-2)の合成>

市販のポリエチルオキサゾリン(数平均分子量50000, 平均重合度500, Aldrich社製)30gを、5Mの塩酸水溶液125mLに溶解させた。その溶液をオイルバスにて100℃に加熱し、その温度で12時間攪拌した。反応液にアセトン150mLを加え、ポリマーを完全に沈殿させ、それを濾過し、アセトンで3回洗浄し、白色のポリエチレンイミンの塩酸塩の粉末を得た。得られた粉末を<sup>1</sup>H-NMR(重水)にて同定したところ、ポリエチルオキサゾリンの側鎖エチル基に由来したピーク1. 2ppm(CH<sub>3</sub>)と2. 3ppm(CH<sub>2</sub>)が完全に消失していることが確認された。即ち、ポリエチルオキサゾリンが完

全に加水分解され、ポリエチレンイミンの塩酸塩に変換されたことが示された。

- [0114] その粉末を250mLの蒸留水に溶解し、攪拌しながら、その溶液に10%のNaOH水溶液120mLを滴下した。直ちに白い粉末が生成した。しばらく放置した後、沈殿した粉末を濾過し、その粉末を冷水で3回、アセトンで1回洗浄した。洗浄後の粉末をデシケータ中40℃で乾燥し、線状のポリエチレンイミン(L-PEI-2)を14.4g(結晶水含有)を得た。ポリオキサゾリンの加水分解により得られるポリエチレンイミンは、側鎖だけが反応し、主鎖には変化がない。従って、L-PEIの重合度は加水分解前の500と同様である。

- [0115] (合成例3)

＜ポルフィリン中心の星状ポリエチレンイミン(P-PEI)合成＞

Jin et al., J. Porphyrin & Phthalocyanine, 3, 60-64 (1999); Jin, Macromol. Chem. Phys., 204, 403-409 (2003) に示された方法により、前駆体ポリマーであるポルフィリン中心星型ポリメチルオキサゾリンの合成を次の通り行った。

- [0116] 三方コック付の50mlの二口フラスコをアルゴンガスで置換した後、0.0352gのテトラ(p-ヨードメチルフェニル)ポルフィリン(TIMPP)、8.0mlのN,N-ジメチルアセトアミドを加えて、室温で攪拌し、TIMPPを完全に溶解させた。この溶液にポルフィリンに対し、1280倍モル数に相当する2-メチル-2-オキサゾリン3.4ml(3.27g)を加えてから、反応液の温度を100℃にし、24時間攪拌した。反応液温度を室温に下げた後、10mlのメタノールを加えた後、混合液を減圧濃縮した。残留物を15mlのメタノール中に溶解し、その溶液を100mlのテトラヒドロフランに注ぎ、重合体を沈殿させた。同一方法で、重合体を再沈殿させ、吸引ろ過後、得られた重合体を $P_2O_5$ が置かれたデシケータに入れ、1時間アスピレータで吸引乾燥した。さらに、真空ポンプにて減圧し、真空下24時間乾燥して前駆体ポリマー(TPMO-P)を得た。収量は3.05g、収率は92.3%であった。

- [0117] 得られた前駆体ポリマー(TPMO-P)のGPCによる数平均分子量は28000で、分子量分布は1.56であった。また、 $^1H$ -NMRにより、重合体アームにおけるエチレンプロトンと重合体中心におけるポルフィリンのピロール環プロトンとの積分比を計算した処、各アームの平均重合度は290であった。従って、 $^1H$ -NMRによる数平均分子量

は99900と推定された。<sup>1</sup>H-NMRによる数平均分子量値がGPCでの数平均分子量値を大きく上回することは、星型高分子における一般特徴であることに一致する。

[0118] この前駆体ポリマーを用い、上記合成例1と同様の方法によりポリメチルオキサゾリンを加水分解し、4本のポリエチレンイミンがポルフィリン中心に結合された星状ポリエチレンイミン(P-PEI)を得た。<sup>1</sup>H-NMR(TMS外部標準、重水中)測定の結果、加水分解前の前駆体ポリマーの側鎖メチルに由来した1.98ppmのピークは完全に消失した。

[0119] (合成例4)

＜ベンゼン環中心の星状ポリエチレンイミン(B-PEI)合成＞

Jin, J. Mater. Chem., 13, 672-675(2003)に示された方法に従い、前駆体ポリマーであるベンゼン環中心に6本のポリメチルオキサゾリンのアームが結合した星状ポリメチルオキサゾリンを次の通り行った。

[0120] 磁気攪拌子がセットされたスリ口試験管中に、重合開始剤としてヘキサキス(ブロモメチル)ベンゼン0.021g(0.033mmol)を入れ、試験管の口に三方コックをつけた後、真空状態にしてから窒素置換を行った。窒素気流下で三方コックの導入口からシリンジを用いて2-メチル-2-オキサゾリン2.0ml(24mmol)、N,N-ジメチルアセトアミド4.0mlを順次加えた。試験管をオイルバス上で60℃まで加熱し、30分間保ったところ、混合液は透明になった。透明混合液をさらに100℃まで加熱し、その温度で20時間攪拌して、前駆体ポリマーを得た。この混合液の<sup>1</sup>H-NMR測定から、モノマーの転化率は98%であった。この転化率によりポリマーの平均重合度を見積もったところ、各アームの平均重合度は115であった。また、GPCによる分子量測定では、ポリマーの質量平均分子量は22700であり、分子量分布は1.6であった。

[0121] この前駆体ポリマーを用い、上記合成例1と同様な方法によりポリメチルオキサゾリンを加水分解し、6本のポリエチレンイミンがベンゼン環コアに結合した星状ポリエチレンイミンB-PEIを得た。<sup>1</sup>H-NMR(TMS外部標準、重水中)測定の結果、加水分解前の前駆体ポリマーの側鎖メチルに由来した1.98ppmのピークは完全に消失した。

[0122] 得られた星状ポリメチルオキサゾリンを、上記合成例1と同様な方法により加水分解

し、6本のポリエチレンイミンがベンゼン環コアに結合した星状ポリエチレンイミン(B-PEI)を得た。

[0123] (合成例5)

＜ブロック共重合体PEG-b-PEIの合成＞

数平均分子量が4000のポリエチレングリコールの方末端にトシレートが結合したポリマーを重合開始剤(PEG-I)として用い、前駆体ブロックポリマーであるポリエチレングリコールとポリオキサゾリンのブロック共重合体を次の通り行った。

[0124] 磁気攪拌子がセットされたスリ口試験管中に、重合開始剤としてPEG-Iを1.5g(0.033mmol)取り入れ、試験管の口に三方コックをつけた後、真空状態にしてから窒素置換を行った。窒素気流下で三方コックの導入口からシリンジを用いて2-メチル-2-オキサゾリン6.0ml(72mmol)、N, N-ジメチルアセトアミド20.0mlを順次加えた。試験管をオイルバス上で100℃まで加熱し、その温度で24時間攪拌して前駆体ブロックポリマーを得た。得られた混合液の<sup>1</sup>H-NMR測定から、モノマーの転化率は100%であることがわかった。

[0125] 精製後の前駆体ブロックポリマーの収率は93%であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定において、ポリマー末端トシル基を基準とした各積分比を求めたが、PEGの重合度は45、ポリオキサゾリンの重合度は93であった。即ち、ブロックポリマーの平均重合度は138であった。また、GPCによる分子量測定では、ポリマーの数平均分子量は12000であり、分子量分布は1.27であった。

[0126] この前駆体ブロックポリマーを用い、上記合成例1と同様の方法によりポリオキサゾリンを加水分解し、PEGにポリエチレンイミンが結合したブロック共重合体(PEG-b-PEI)を得た。<sup>1</sup>H-NMR(TMS外部標準、重水中)測定の結果、加水分解前の前駆体ポリマーの側鎖メチルに由来した1.98ppmのピークは完全に消失した。

[0127] (実施例1)

＜線状ポリエチレンイミン系からの有機無機複合構造体＞

合成例1で得られたL-PEI粉末を一定量秤量し、それを蒸留水中に分散させて表1に示した各種濃度のL-PEI分散液を作成した。これら分散液をオイルバスにて、90℃に加熱し、濃度が異なる完全透明な水溶液を得た。その水溶液を室温に放置し

、自然に室温までに冷やし、不透明なL-PEIヒドロゲル(11)～(15)を得た。得られたヒドロゲルは、剪断力を加えると変形を生じるが、概ねの形状を保持できるアイスクリーム状態のヒドロゲルであった。

[0128] 得られたヒドロゲル(15)につき、X線回折測定を行った結果、20. 7°、27. 6°、28. 4° に散乱強度のピークが表れることが確認された。また、熱量分析装置による吸熱状態変化の測定結果により、64. 7℃で吸熱のピークが確認された。これら測定結果より、ヒドロゲル中におけるL-PEIの結晶の存在が確認された。

[0129] [表1]

L-PEI 各濃度から得た有機無機複合構造体

No.	11	12	13	14	15
L-PEI 濃度(%)	0.25	0.5	1.0	2.0	3.0
TMSO/EtOH (1/1) mL	1	1	2	2	2

[0130] これで得られたヒドロゲル1mL中に、表1に示したように、テトラメトキシシラン(TMSO)とエタノールの1/1(体積比)の混合液を1mLまたは2mL加え、アイスクリーム状態のものを軽く一分間かき混ぜた後、そのまま40分放置した。その後、過剰なアセトンで洗浄し、それを遠心分離器にて3回洗浄を行った。得られた固形物を回収し、室温で乾燥し、有機無機複合構造体11～15を得た。有機無機複合構造体14のX線回折測定から、20. 5°、27. 2°、28. 2° に散乱強度のピークが表れた。

[0131] 得られた有機無機複合構造体を走査型顕微鏡により観察したところ、有機無機複合構造体11～15中には、いずれもレタス状の会合体形状が確認された。得られた有機無機複合構造体14の走査型顕微鏡写真を図1に示した。また、該有機無機複合構造体14を透過型電子顕微鏡により観察したところ、図2に示したように太さが約5nmの結晶性ポリマーフィラメント表面にシリカが被覆されていることが確認された。

[0132] (実施例2)

<線状ポリエチレンイミン系からの有機無機複合構造体2>

合成例2で得られたL-PEI-2の粉末を1. 25g(結晶水20%含有)秤量し、それを蒸留水200ml中に分散させてL-PEI-2分散液を作成した。これら分散液をオイル

バスにて、90℃に加熱し、完全透明な水溶液を得た。その水溶液を氷浴下で冷やして不透明な溶液状態になった後、室温に3時間放置して0.5%のL-PEI-2ヒドロゲルを得た。得られたヒドロゲルを減圧濾過し、水を除去して約15%の濃度のL-PEI-2ヒドロゲル(21)を得た。

[0133] 得られたL-PEI-2ヒドロゲル(21)につき、X線回折測定を行った結果、20.7°、27.6°、28.4°に散乱強度のピークが表れることが確認された。また、熱量分析装置による吸熱状態変化の測定結果により、64.7℃で吸熱のピークが確認された。これら測定結果より、L-PEI-2の結晶の存在が確認された。

[0134] ここで得られた15%のL-PEI-2ヒドロゲル(21)に、テトラメトキシシラン(TMSO)とエタノールの1/1(体積比)の混合液を70mL加え、アイスクリーム状態のものを軽くかき混ぜた後、そのまま40分放置した。その後、エタノールで数回洗浄を行った。得られた固形物を回収し、40℃で減圧乾燥し、有機無機複合構造体21を得た。有機無機複合構造体21のX線回折測定から、20.5°、27.2°、28.2°に散乱強度のピークが表れた。

[0135] 得られた有機無機複合構造体21を走査型顕微鏡により観察したところ、有機無機複合構造体21中には、レタス状の会合体形状が確認された。得られた有機無機複合構造体21の走査型顕微鏡写真を図3に示した。

[0136] 上で得られたL-PEI-2ヒドロゲル(21)をさらに、真空デシケータ中40℃で減圧乾燥し、約30%のL-PEI-2ヒドロゲル(22)を得た。これで得られた30%のL-PEI-2ヒドロゲル(22)の水性分散体中に、テトラメトキシシラン(TMSO)とエタノールの1/1(体積比)の混合液を70mL加え、アイスクリーム状態のものを軽くかき混ぜた後、そのまま2時間放置した。その後、エタノールで数回洗浄を行った。得られた固形物を回収し、40℃で減圧乾燥し、有機無機複合構造体22を得た。

[0137] 得られた有機無機複合構造体22を走査型顕微鏡により観察したところ、有機無機複合構造体22中には、レタス状の会合体形状が確認された。得られた有機無機複合構造体22の走査型顕微鏡写真を図4に示した。

[0138] (実施例3)

<ポルフィリン含有星状ポリエチレンイミンを用いた有機無機複合構造体>

実施例1において、L-PEI粉末を用いる代わりに合成例3で合成したP-PEIを使用し、実施例1と同様な方法により、表2に示した各濃度のP-PEIヒドロゲル(31)～(35)を得た。得られたヒドロゲルは、剪断力を加えると変形を生じるが、概ねの形状を保持できるアイスクリーム状態のヒドロゲルであった。

[0139] 得られたヒドロゲル(35)につき、X線回折測定を行った結果、 $20.4^{\circ}$ 、 $27.3^{\circ}$ 、 $28.1^{\circ}$ に散乱強度のピークが表れることが確認された。また、熱量分析装置による吸熱状態変化の測定結果により、 $64.1^{\circ}\text{C}$ で吸熱のピークが確認された。これら測定結果より、ヒドロゲル中におけるP-PEIの結晶の存在が確認された。

[0140] [表2]

P-PEI 各濃度から得た有機無機複合構造体

No.	31	32	33	34	35
P-PEI 濃度(%)	0.25	0.5	1.0	2.0	3.0
TMSO/EtOH (1/1) mL	1	1	2	2	2

[0141] これで得られたヒドロゲル1mL中に、表2に示したように、テトラメトキシシラン(TMSO)とエタノールの1/1(体積比)の混合液を1mLまたは2mL加え、アイスクリーム状態のものを軽く一分間かき混ぜた後、そのまま40分放置した。その後、過剰なアセトンで洗浄し、それを遠心分離器にて3回洗浄を行った。得られた固形物を回収し、室温で乾燥し、有機無機複合構造体31～35を得た。有機無機複合構造体34のX線回折測定を行った結果、シリカ被覆前と同様な散乱ピークが $20.5^{\circ}$ 、 $27.4^{\circ}$ 、 $28.1^{\circ}$ に表れた。

[0142] 得られた有機無機複合構造体を走査型顕微鏡により観察したところ、有機無機複合構造体31～35中には、いずれもアスター形状の会合体形状が確認された。得られた有機無機複合構造体34の走査型顕微鏡写真を図5に示した。

[0143] (実施例4)

<ベンゼン環中心のポリエチレンイミンを用いた有機無機複合構造体>

実施例1において、L-PEI粉末を用いる代わりに合成例4で合成したB-PEIを使用し、実施例1と同様な方法により、表3に示した各濃度のB-PEIヒドロゲル(41)～(

45)を得た。得られたヒドロゲルは、剪断力を加えると変形を生じるが、概ねの形状を保持できるアイスクリーム状態のヒドロゲルであった。得られたヒドロゲルのゲル化温度を表3に示した。

- [0144] 得られたヒドロゲル(44)につき、X線回折測定を行った結果、20. 3°、27. 3°、28. 2°に散乱強度のピークが表れることが確認された。また、熱量分析装置による吸熱状態変化の測定結果により、55. 3°に吸熱のピークが確認された。これら測定結果より、ヒドロゲル中におけるB-PEIの結晶の存在が確認された。

- [0145] [表3]

B-PEI 各濃度から得た有機無機複合構造体

No.	41	42	43	44	45
B-PEI 濃度(%)	0.25	0.5	1.0	2.0	3.0
TMOS/EtOH (1/1) mL	1	1	2	2	2

- [0146] これで得られたヒドロゲル1mL中に、表3に示したように、テトラメトキシシラン(TMSO)とエタノールの1/1(体積比)の混合液を1mLまたは2mL加え、アイスクリーム状態のものを軽く一分間かき混ぜた後、そのまま40分放置した。その後、過剰なアセトンで洗浄し、それを遠心分離器にて3回洗浄を行った。得られた固形物を回収し、室温で乾燥し、有機無機複合構造体41-45を得た。有機無機複合構造体44のX線回折測定から、20. 5°、27. 5°、28. 3°に散乱強度のピークが表れた。

- [0147] 得られた有機無機複合構造体を走査型顕微鏡により観察したところ、有機無機複合構造体41-45は、いずれもファイバ状の会合体形状が寄り集まったスポンジ状であった。得られた有機無機複合構造体44の走査型顕微鏡写真を図6に示す。

- [0148] (実施例5)

<ブロックポリマーを用いたヒドロゲル>

実施例1において、L-PEI粉末を用いる代わりに合成例5で合成したPEG-b-PEIを使用し、実施例1と同様な方法により、濃度が5%のPEG-b-PEIヒドロゲル51を得た。

- [0149] これで得られたヒドロゲル1mL中に、テトラメトキシシラン(TMSO)とエタノールの1



／1 (体積比) の混合液を1.5mL加え、アイスクリーム状態のものを軽く一分間かき混ぜた後、そのまま40分放置した。その後、過剰なアセトンで洗浄し、それを遠心分離器にて3回洗浄を行った。得られた固形物を回収し、室温で乾燥し、実施例1と同様な方法で有機無機複合構造体51を得た。

[0150] 得られた有機無機複合構造体を走査型顕微鏡により観察したところ、有機無機複合構造体51中には、サボテン状の会合体形状が確認された。得られた有機無機複合構造体51の走査型顕微鏡写真を図7に示す。

[0151] (実施例6)

＜有機溶剤が含まれるポリエチレンイミンヒドロゲルからの有機無機複合構造体＞  
実施例1における蒸留水の代わりに、蒸留水に表5に示した有機溶剤が含まれた、水と親水性有機溶剤の混合溶液を使用した以外は実施例1における(14)と同様にし、有機溶剤含有ヒドロゲル(61)～(63)を得た。得られたヒドロゲルは、剪断力を加えると変形を生じるが、概ねの形状を保持できるアイスクリーム状態のヒドロゲルであった。

[0152] [表4]

有機溶剤含有ヒドロゲル中からの有機無機複合構造体

No.	61	62	63
含有有機溶剤	アセトン	DMF	EtOH
溶剤含有量 (%)	25	25	25
L-PEI 濃度 (%)	1.0	1.0	1.0
TMOS/EtOH (1/1) mL	2	2	2

[0153] これで得られたヒドロゲル1mL中に、表4に示したように、テトラメトキシシラン(TMSO)とエタノールの1／1 (体積比) の混合液を1mLまたは2mLを加え、アイスクリーム状態のものを軽く一分間かき混ぜた後、そのまま40分放置した。その後、過剰なアセトンで洗浄し、それを遠心分離器にて3回洗浄を行った。得られた固形物を回収し、室温で乾燥し、有機無機複合構造体61～63を得た。

[0154] 得られた有機無機複合構造体を走査型顕微鏡により観察したところ、有機無機複

合構造体61～63はいずれも異なる会合体形状を有していた。得られた有機無機複合構造体61の走査型顕微鏡写真を図8に、有機無機複合構造体62の走査型顕微鏡写真を図9に、有機無機複合構造体63の走査型顕微鏡写真を図10にそれぞれ示した。

[0155] (実施例7)

<ジアルデヒドで架橋化されたポリエチレンイミンヒドロゲルからの有機無機複合構造体>

実施例1で作成したL-PEI濃度が3%のヒドロゲル(15)をプレート状に調製し、それを10mLのグルタルアルデヒドの水溶液(5%)中に加え、室温下24時間放置した。化学架橋化前のヒドロゲルはアイスクリーム状態であり、剪断力により任意に形を変えたが、化学架橋化処理により得られたヒドロゲルは剪断力による形の変化は起こらなかった。

[0156] このプレートをTMOS/EtOH(1/1)の混合液2mL中、24時間浸せきした。このプレートを繰り返しアセトン中に浸せきし、洗浄した。これにより有機無機複合構造体71を得た。

[0157] 得られた有機無機複合構造体71のプレートの走査型顕微鏡写真を図11に、該有機無機複合構造体プレートの表面の走査型顕微鏡写真を図12に示した。

産業上の利用可能性

[0158] 本発明の有機無機複合ナノファイバは、そのファイバの中心軸に、金属イオンを好適に濃縮可能な直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーを包含することから、金属除去フィルタとして有用に使用できる。また、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマー中のポリエチレンイミン骨格は容易にカチオン化できるため、各種イオン性物質の吸着や固定化が可能である。さらに直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーは、他のポリマーとのブロックやグラフト化が容易であることから、当該他のポリマー部分に由来する各種機能を付与することができる。このように本発明の有機無機複合ナノファイバは、シリカが有する大きな表面積や優れた分子選択性に加え、上記各種機能を容易に付与可能であることから、電子材料分野やバイオ分野、さらには環境対応製品分野などの各種分野において有用である。

[0159] 更に、本発明の有機無機複合ナノファイバ中の結晶性ポリマーフィラメントは焼結により簡単に除去できるので、管状の空間が含まれるシリカナノチューブの製造にも応用できる。

## 請求の範囲

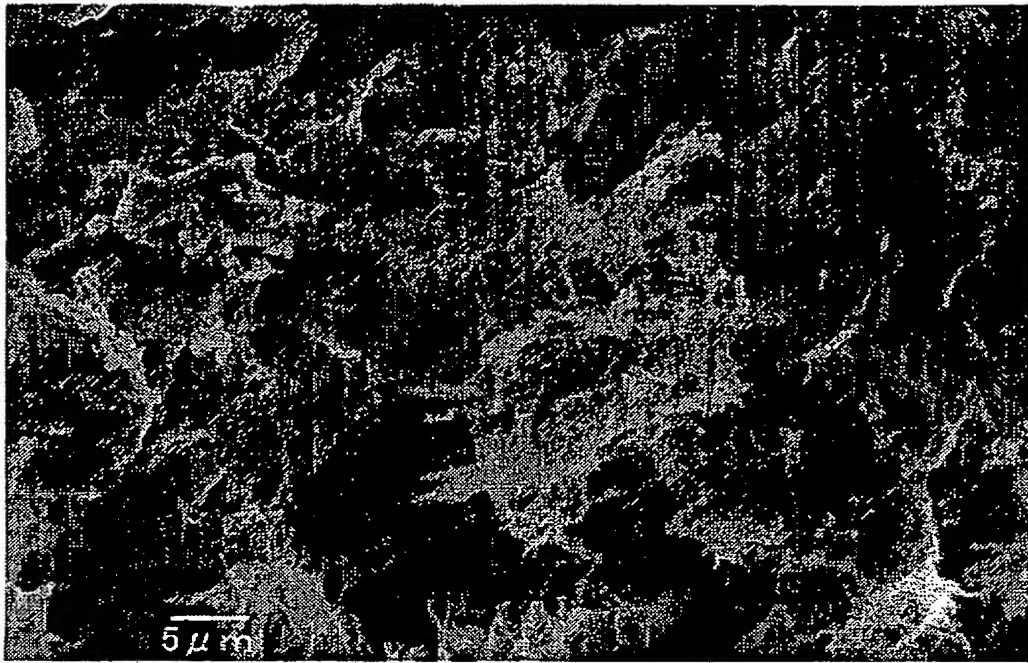
- [1] 直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーの結晶性ポリマーフィラメントと、前記結晶性ポリマーフィラメントを被覆するシリカとからなることを特徴とする有機無機複合ナノファイバ。
- [2] 前記直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーが線状、星状、又は櫛状のいずれかである請求項1に記載の有機無機複合ナノファイバ。
- [3] 前記直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーが、直鎖状ポリエチレンイミンブロックと、他のポリマーブロックとのブロックコポリマーからなるものである請求項1に記載の有機無機複合ナノファイバ。
- [4] 前記直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマー中のポリエチレンイミン骨格の割合が25モル%以上である請求項1に記載の有機無機複合ナノファイバ。
- [5] シリカの含有量が30〜90質量%の範囲にある請求項1に記載の有機無機複合ナノファイバ。
- [6] 太さが10〜1000nmの範囲にある請求項1に記載の有機無機複合ナノファイバ。
- [7] 前記結晶性ポリマーフィラメントの太さが1〜100nmの範囲にある請求項1に記載の有機無機複合ナノファイバ。
- [8] 請求項1〜7のいずれかに記載の有機無機複合ナノファイバが、該有機無機ナノファイバ中の結晶性ポリマーフィラメント同士の会合により相互に会合してなることを特徴とする有機無機複合構造体。
- [9] 前記結晶性ポリマーフィラメント同士が架橋剤により架橋されてなる請求項8に記載の有機無機複合構造体。
- [10] (1)直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーを溶媒に溶解させた後、水の存在下で析出させ、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーの結晶性ポリマーフィラメントを得る工程、及び(2)水の存在下で、前記結晶性ポリマーフィラメントとアルコキシシランとを接触させることにより、前記結晶性ポリマーフィラメントをシリカで被覆する工程、  
からなることを特徴とする有機無機ナノファイバの製造方法。
- [11] 前記アルコキシシランが、3価以上のアルコキシシランである請求項10に記載の有機

機無機複合ナノファイバの製造方法。

- [12] 前記工程(2)において結晶性ポリマーフィラメントと接触させるアルコキシシランの量が、結晶性ポリマーフィラメントを形成する直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーのエチレンイミン単位に対して2〜1000倍等量の範囲にある請求項10に記載の有機無機複合ナノファイバの製造方法。
- [13] (1')直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーを溶媒に溶解させた後、水の存在下で析出させ、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーの結晶性ポリマーフィラメントを得ると共に、前記結晶性ポリマーフィラメントからなるヒドロゲルを得る工程、  
(2')水の存在下で、前記結晶性ポリマーフィラメントからなるヒドロゲルとアルコキシシランとを接触させることにより、前記ヒドロゲル中の結晶性ポリマーフィラメントをシリカで被覆する工程、  
からなることを特徴とする有機無機複合構造体の製造方法。
- [14] 前記(1')の工程の後に、前記ヒドロゲルを架橋剤で架橋させる請求項13に記載の有機無機複合構造体の製造方法。
- [15] 前記アルコキシシランが、3価以上のアルコキシシランである請求項13又は14に記載の有機無機複合構造体の製造方法。
- [16] 前記工程(2')において前記ヒドロゲルと接触させるアルコキシシランの量が、前記ヒドロゲル中の結晶性ポリマーフィラメントを形成する直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーのエチレンイミン単位に対して2〜1000倍等量の範囲にある請求項13に記載の有機無機複合構造体の製造方法。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[図1]



[図2]

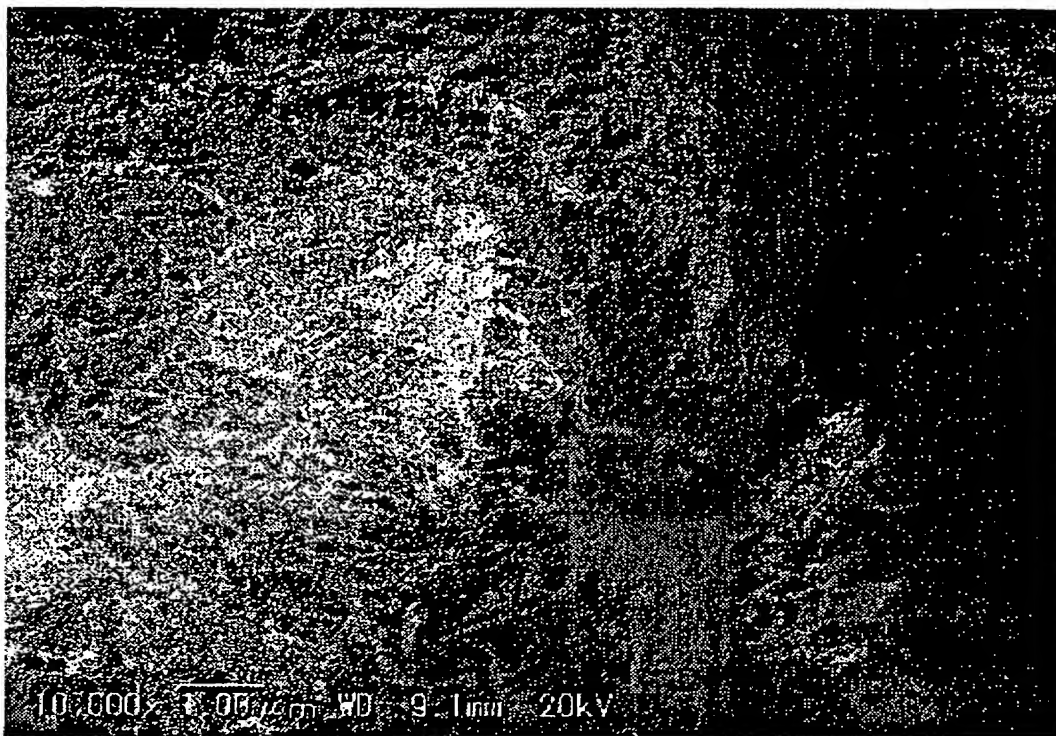


BEST AVAILABLE COPY

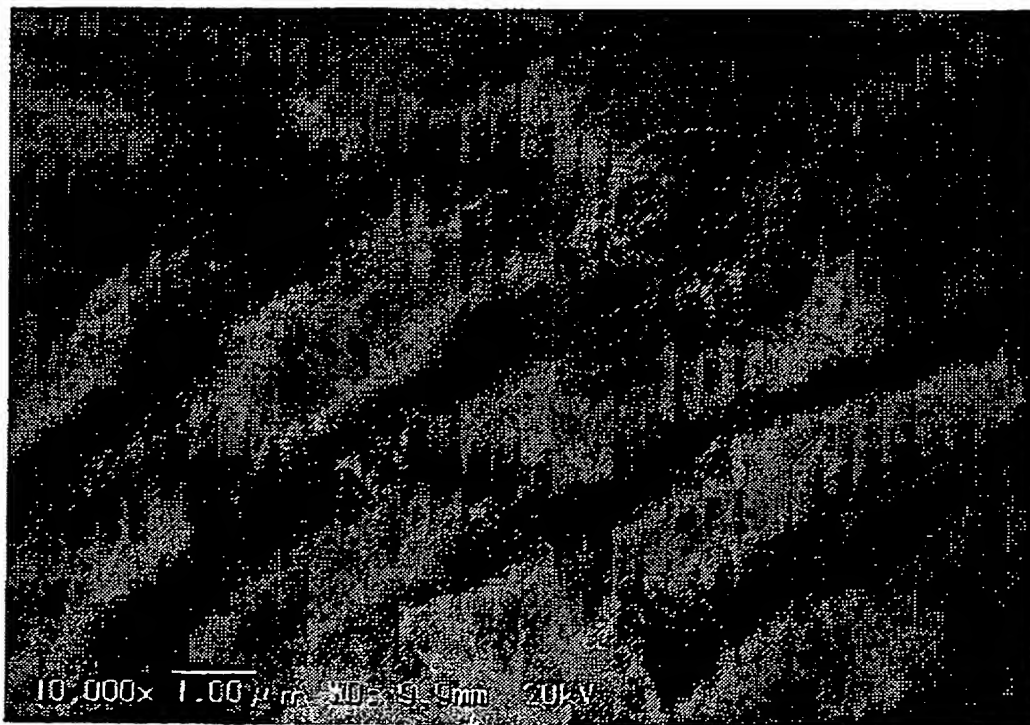
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



[図3]



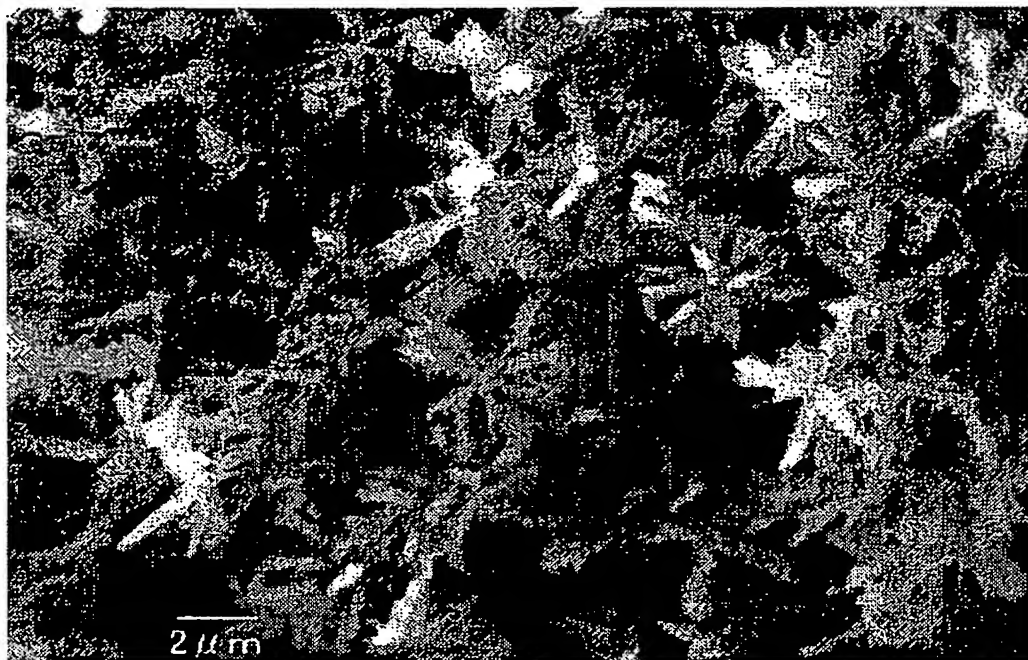
[図4]



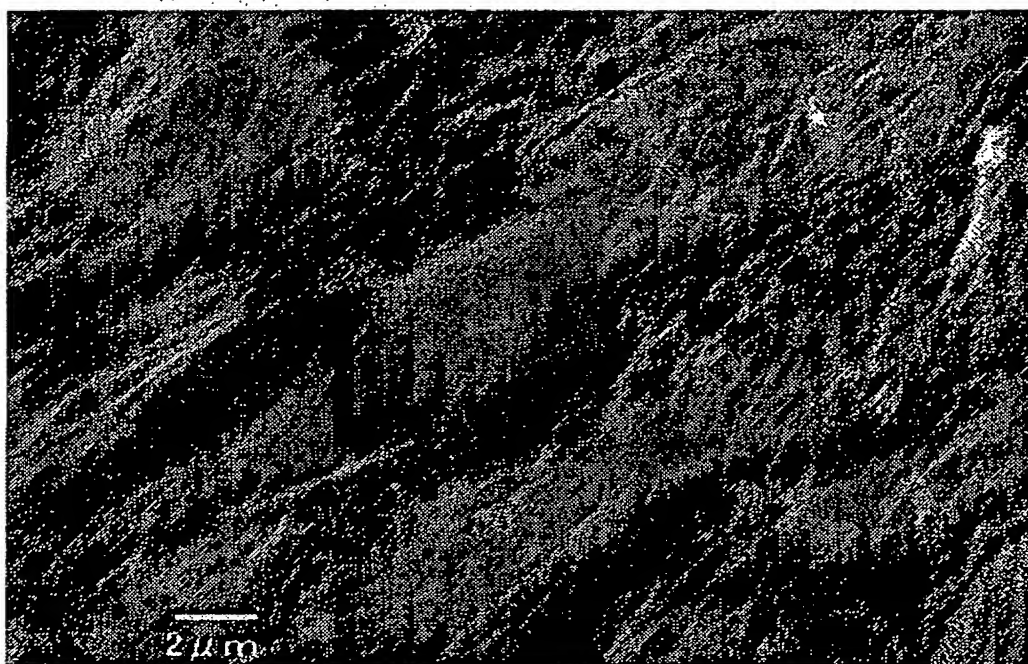
NOT AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[図5]



[図6]



BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[図7]



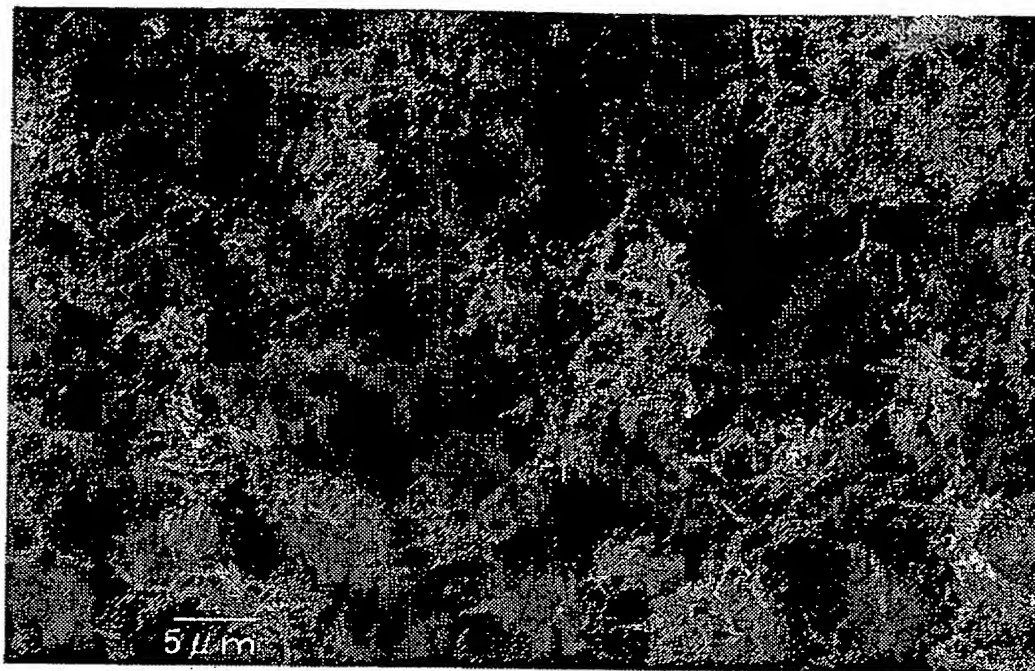
[図8]



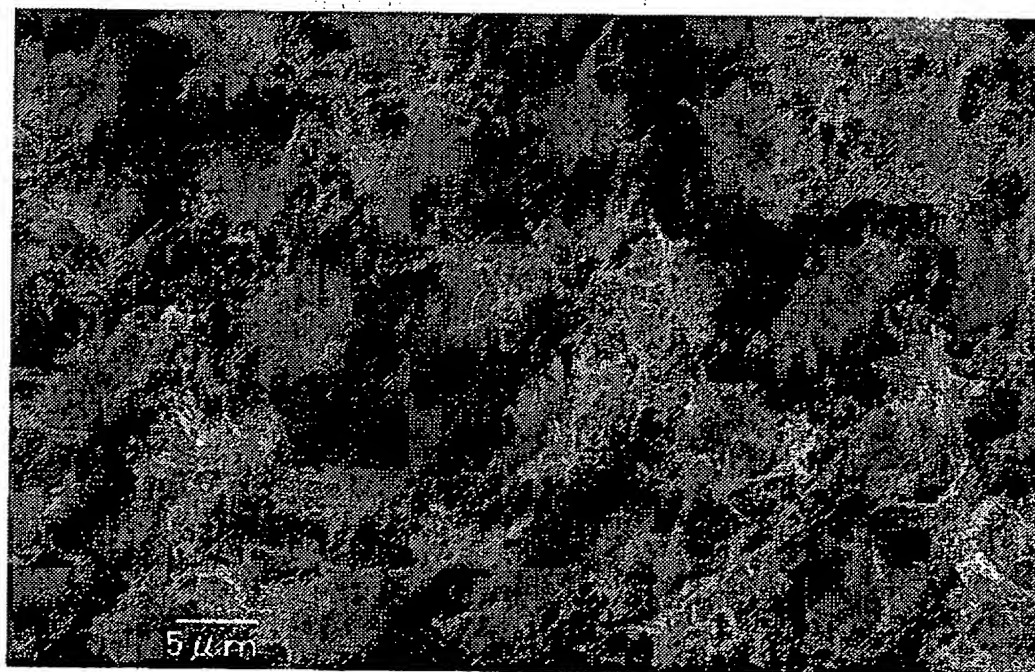
REST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[図9]



[図10]

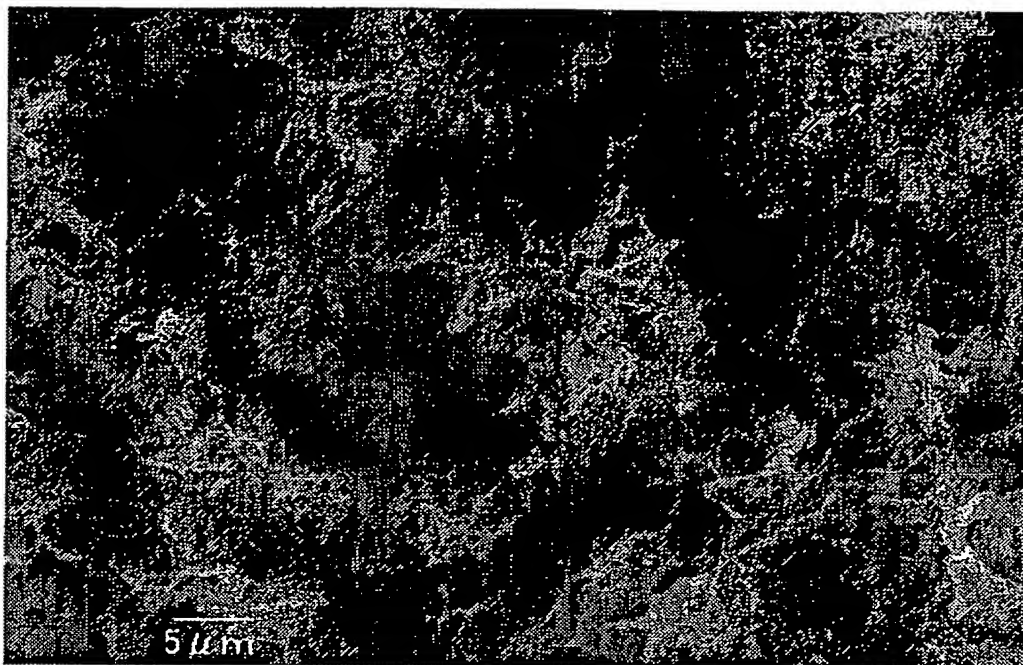


BEST AVAILABLE COPY

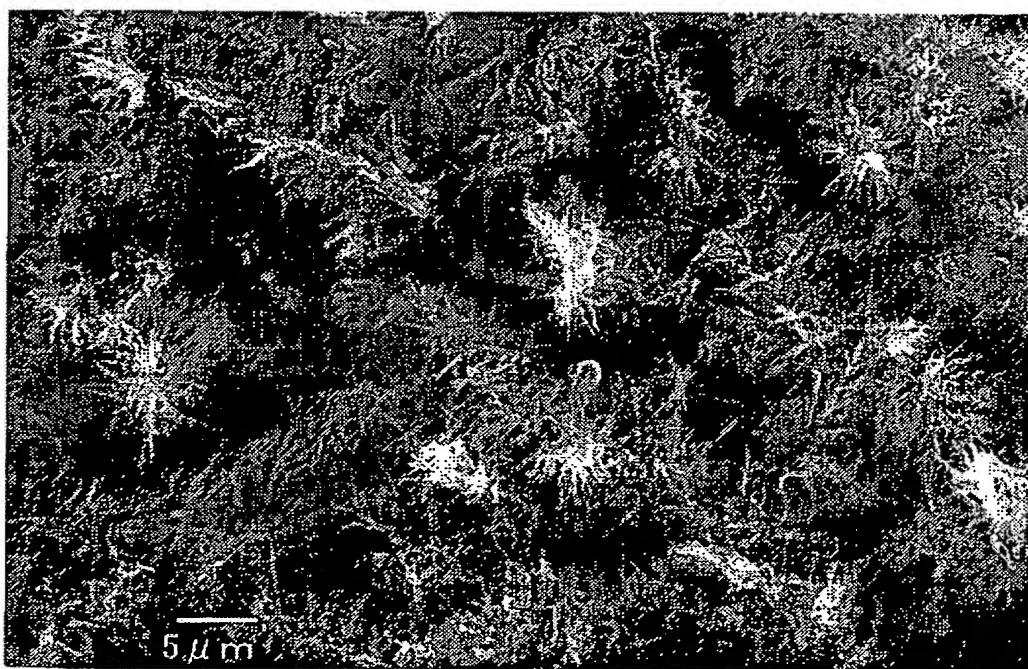
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



[図11]



[図12]



BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002152

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L79/02, C08J3/00, C08K3/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L79/00-08, C08J3/00-28, C08K3/00-13/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (DIALOG), JICST FILE (JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/27368 A1 (THE UNIVERSITY OF AKRON), 19 April, 2001 (19.04.01), Page 1, lines 5 to 12; page 4, lines 24 to 31; page 5, line 27 to page 7, line 30; Claims & AU 7999600 A	1-16
A	JP 2001-335709 A (Zaidan Hojin Kawamura Rikagaku Kenkyusho), 04 December, 2001 (04.12.01), Claims; Par. Nos. [0015], [0051] to [0052], [0057] to [0063]; examples (Family: none)	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
19 April, 2005 (19.04.05)Date of mailing of the international search report  
17 May, 2005 (17.05.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002152

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-71519 A (Dow Corning Corp.), 16 March, 1999 (16.03.99), Claims; Par. Nos. [0003], [0020] to [0027], [0036] to [0038]; examples & US 5902863 A1 & EP 893482 A1	1-16
A	JP 3-212451 A (Takeo SAEGUSA), 18 September, 1991 (18.09.91), Claims; page 2, lower left column, line 13 to page 3, upper right column, line 11; page 3, lower left column, line 3 to lower right column, line 18; examples (Family: none)	1-16
P,X	Ren-Hua JIN et al., 'Polyamine o Shin to suru Silica Nanofiber to Sono Keitai Seigyo', Polymer preprints, Japan, Vol.53, No.2, 01 September, 2004 (01.09.04), 2Q15 (pages 4540 to 4541)	1-16

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L79/02, C08J3/00, C08K3/36

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L79/00-08, C08J3/00-28, C08K3/00-13/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (DIALOG), JICST ファイル (JOIS)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 01/27368 A1 (THE UNIVERSITY OF AKRON) 2001. 04. 19, 第1頁第5-12行目, 第4頁第24-31行目, 第5頁第27行目-第7頁第30行目, CLAIMS & AU 7999600 A	1-16
A	JP 2001-335709 A (財団法人川村理化学研究所) 2001. 12. 04, 特許請求の範囲, [0015], [0051]-[0052], [0057]-[0063], 実施例 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 11-71519 A (ダウ・コーニング・コーポレーション) 1999. 03. 16,	1-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 04. 2005

国際調査報告の発送日

17. 5. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

富士 良宏

4 J

8830

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	特許請求の範囲, [0003], [0020]-[0027], [0036]-[0038], 実施例 & US 5902863 A1 & EP 893482 A1	
A	JP 3-212451 A (三枝武夫) 1991.09.18, 特許請求の範囲, 第2頁左下欄第13行目-第3頁右上欄第11行目, 第3頁左下欄第3行目-同右下欄第18行目, 実施例 (ファミリーなし)	1-16
P, X	Ren-Hua JIN ほか, 「ポリアミンを芯とするシリカナノファイバとその形態制御」, 高分子学会予稿集, 第53巻, 第2号, 2004.09.01, 2Q15.(p. 4540-4541)	1-16

